

PAT-NO: JP409293499A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09293499 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY
BATTERY AND MANUFACTURE
THEREOF

PUBN-DATE: November 11, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAKASUGI, SHINICHI

SAKAI, TSUGIO

TAWARA, KENSUKE

IWASAKI, FUMIHARU

SAKAMOTO, HIDEO

TAMACHI, TSUNEAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SEIKO INSTR KK

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08105903

APPL-DATE: April 25, 1996

INT-CL (IPC): H01M004/04, H01M004/02 , H01M004/58 ,
H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent deformation or the like of an electrode and achieve a great electric capacity and high performance by laminating metal lithiums on both sides of the electrode via separators made of porous films, soaking the electrode group in an organic electrolyte inside a jar, followed by fastening and pressurizing.

SOLUTION: Metal lithiums 3 each having a copper mesh lead 6 attached thereto are laminated, via separators 4 made of polypropylene porous films, on both sides of an electrode 5 held by a copper foil having a thickness of $10\mu\text{m}$ as a current collector, thereby obtaining an electrode group, which is then soaked into an organic electrolyte contained in a jar defined by the outside flat plates 2 made of polypropylene and reduced in pressure, followed by fastening and pressurizing the jar by means of clips 1. Subsequently, a current is supplied to a lead 7 of the electrode and the lead 6 of the lithium, so that lithium ions are electrically stored in the electrode 5 in a pressurized condition. Consequently, it is possible to prevent deformation or the like of the electrode in storing the lithium in an active agent, so as to provide a battery of high performance with little irreversible capacity and a great electric capacity.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-293499

(43) 公開日 平成9年(1997)11月11日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/04		H 0 1 M	A
	4/02			C
				D
	4/58		4/58	
10/40			10/40	Z
審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-105903

(22) 出願日 平成8年(1996)4月25日

(71) 出願人 000002325

セイコーインスツルメンツ株式会社

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地

(72) 発明者 高杉 信一

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ

イコー電子工業株式会社内

(72) 発明者 酒井 次夫

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ

イコー電子工業株式会社内

(72) 発明者 田原 謙介

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ

イコー電子工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 林 敬之助

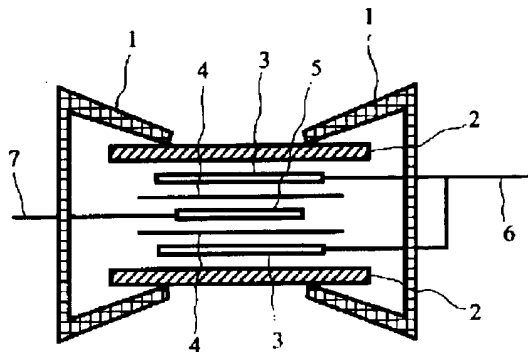
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 不可逆容量が少なく容量の大きい高性能な非水電解質二次電池を製造する。

【解決手段】 非水電解質二次電池の、少なくともリチウムを吸蔵放出可能な活物質からなる負極と正極からなる電極の、少なくとも一方を加圧状態で電気化学的にリチウムを吸蔵させる。これにより、合剤のくずれやかけを防止し、活物質の減少による容量低下を防止する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともリチウムを吸蔵放出可能な活物質からなる負極と正極からなる電極を有し、該電極の少なくとも一方が加圧状態で電気化学的にリチウムを吸蔵させたものである事の特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記電極とリチウムイオンを放出可能な物質とを対向させてリチウムイオン導電性の電解質に接して配置し、該電極を加圧状態で該電極と該リチウムイオンを放出可能な物質との間に通電し該電極にリチウムイオンを吸蔵させた事の特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記電極と前記リチウムイオンを放出可能な物質の間にセパレーターを配設し、リチウムイオン導電性の電解液中に浸漬し、前記電極と前記リチウムイオンを放出可能な物質とを対向方向に加圧状態で、前記リチウムイオンを放出可能な物質からリチウムイオンが放出されるように、通電してリチウムイオンを吸蔵させて得られる電極を用いた事の特徴とする請求項1又は2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記活物質が炭素質材料、周期律表III B族、IVB族及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも一種の元素の酸化物又は複合酸化物からなることを特徴とする請求項1、2又は3記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 前記リチウムイオンを放出可能な物質がリチウム、リチウム合金、リチウム含有複合酸化物であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 少なくともリチウムを吸蔵放出可能な活物質からなる負極又は、及び正極、以下電極と称するにリチウムイオンを吸蔵させる工程を有し、該工程が該電極の加圧状態で電気化学的にリチウムイオンを吸蔵させることを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項7】 前記電極とリチウムイオンを放出可能な物質の間にセパレーターを配設し、リチウムイオン導電性の電解液中に浸漬し、前記電極と前記リチウムイオンを放出可能な物質とを対向方向に加圧状態で、前記リチウムイオンを放出可能な物質からリチウムイオンが放出されるように、通電してリチウムイオンを吸蔵させることを特徴とする請求項6記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を活物質とする負極と正極、リチウムイオン導電性のある有機電解質からなる非水電解質二次電池と、該二次電池に使用する負極電極および／または正極電極の製造方法に関するもので、特に高エネルギー密度でハイレート充電特性に優れ長期サイクル特性が良好な電池およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、高エネルギー密度を有するリチウムを負極活物質とする二次電池は、充放電により負極リチウム上にデンドライトが析出し充放電サイクル特性劣化が大きく、又デンドライトによる内部ショートで、発熱、破壊等が発生しやすいので安全性の面での課題を有している。しかし近年の携帯小型電子機器等の発展により、これらの電源用の二次電池が大きく望まれている。

【0003】そこでリチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素質材料等を負極活物質とするリチウムイオン二次電池が開発され一部実用化されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記のリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質は、一般的に吸蔵したリチウムイオンを100%放出することが不可能であり、不可逆容量が存在する。実電池を想定した場合、不可逆容量分電池容量が低下する。

【0005】また正極活物質、負極活物質ともに可逆なリチウムイオンを吸蔵していない場合、別途リチウムイオンを供給し吸蔵させなければ電池として機能しない。そこで活物質にリチウムイオンを吸蔵する方法としては、リチウムを含む活物質を焼成等により合成する。電気化学的に電解液中で吸蔵する等の方法がある。

【0006】このうち前者の方法は

(1) 合成時に活物質の構造破壊がおこる。

(2) 大気中での安定性が低いため取り扱いが困難。

という課題等がある。

【0007】一方後者の方法では、電気化学的手法を用いてリチウムイオンを活物質に吸蔵させる時、活物質、導電助剤、結着剤等からなる電極が膨潤したり、くずれやかけ等が発生し、インピーダンスの増加、または電池反応に寄与する活物質の減少による容量低下等がおこる等の課題がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために、本発明は、少なくともリチウムを吸蔵放出可能な活物質からなる負極又は／及び正極（以下電極と称する）を有し、該電極の少なくとも一方が加圧状態で電気化学的にリチウムを吸蔵させることとしている。これにより、リチウムを活物質に吸蔵する際の電極のくずれ等を防止でき高性能な電池を実現することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、電極に加圧状態で電気化学的にリチウムイオンを吸蔵させるものであり、電極を加圧する方法としては、電極とリチウムイオン放出可能な物質とをリチウムイオン導電性の電解質と接して対向させて配置し、両者を機械的に加圧する方法が有効である。すなわち、クランプ等で締め付ける、バネ性のあるもので押さえつける、電極群の外側から巻き付けることにより締め付ける等がある。特にバネ性のあるもの、

クリップ等で押さえつける方法が効果的である。

【0010】コイン形、ボタン形電池の電極に適用する場合、電極とリチウムイオン放出可能な物質を電気的に接続した状態で電池ケース内に載置して電池を組み立てる時、少なくとも電極に実質的にケースによる加圧がなされる様にすることが出来る。即ち、ケースを加圧したり、ケースに円形、矩形、十字状等のくぼみを持たせる等々や、ケースが電極を加圧した状態で封口する等々により加圧ができる。本発明にはこの場合も含まれる。さらに電極が円筒形や角形電池に用いられるようなシート状電極の場合、リチウムイオンを放出可能な物質と共に捲回する事により巻き付けることで締め付けられ加圧される様にすることが出来る。また数枚のシート電極を重ね合わせる場合には、電極とリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を重ねて直接接触させるか、少なくとも電気的に接続した状態でケースに挿入する事でケースにより加圧される様にすることも出来る。即ち前述のコイン形の場合の様に、ケースを加圧したり、ケースに円形、矩形、十字状等のくぼみを持たせる等々も本発明に含まれる。

【0011】電極にリチウムイオンを放出可能な物質から電気化学的にリチウムイオンを吸蔵させる手段としては、電極にリチウムイオン放出可能な物質を貼り付ける等、直接密着させてショートさせる様に対向し、電解液中に浸す方法。電極とリチウムイオン放出可能な物質との間にセパレーターの様なリチウムイオン透過性の絶縁物を介し、電解液中に浸し、リチウムイオン放出可能な物質からリチウムイオンが放出され、電解液中に吸蔵される方向に電流を通電する電気化学的な方法がある。

【0012】前者の方法は電極とリチウムイオン放出可能な物質とを一種のショート状態にしてリチウムイオンを吸蔵させる方法である。例えば、電極として炭素質材料、リチウムイオン放出可能な物質として金属リチウムを用いる場合等、それぞれのリチウムに対する電位が近似している場合、電位差が小さく吸蔵のスピードが遅く、また定量的な吸蔵が難しい。その点、後者の電流又は電圧を制御した電気化学的方法では通電する電流値を容易に設定可能であり好ましい方法である。この時の電流値は特に0.1~2.0mA/cm²に規制することにより、吸蔵リチウム量が均一で平坦な電極が得られるので特に望ましい。

【0013】電極とリチウムイオン放電可能な物質が対向する面の面積は、電流又は電圧を制御した電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させる場合、それぞれが同等あるいはリチウムイオン放電可能な物質の方が大きい場合に電流分布が均一で、より平坦且つより均一にリチウムが吸蔵された電極が得られるのでより好ましい。但し、前述の接触による場合はそのかぎりではない。また、対向面はできる限り平滑で鏡面研磨された様な状態が最も望ましい。

【0014】加圧する前に、電極とリチウムイオンを放出可能な物質の間のガスを脱泡する事が好ましい。例えば、電解液中に浸した状態で減圧する方法等がある。電極は少なくとも活物質から構成される。必要に応じて導電助剤や結着剤が含有される合剤としてもよい。また金属箔のような集電体を用いてその上に合剤層が設けられたような構造でもよい。

【0015】活物質としては、炭素質材料、周期律表IIIB、IVB族及び遷移金属の中から選ばれた一種以上の元素の酸化物又は複合酸化物等の様な、大きな可逆容量とともに比較的大きな不可逆容量を有する活物質等の場合に、特に予めリチウムイオンを吸蔵させることが充放電特性に有効であり望ましい。特にケイ素の酸化物、炭素質材料に用いた場合が効果的である。リチウムイオンを放出可能な物質としては、リチウム、リチウム合金、リチウム含有酸化物等があるが、特にリチウムを用いることが望ましい。

【0016】電解液としては複素環式化合物類や鎖状エーテル類、グリコールエーテル類、鎖状カーボネイト類に代表される非プロトン性の極性溶媒やその他の有機溶媒を単独または複数種を同時に混合してある溶媒に支持塩としてLiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₂N等のリチウムイオン解離性塩を溶解した非水電解液、ポリエチレンオキシドやポリフォスファゼン架橋体に代表されるポリエーテル類、ポリエステル類、ポリイミン類、ポリエーテル誘導体等の高分子に前記リチウム塩を固溶させた高分子固体電解質、あるいはLi₃N、LiI等の無機固体電解質等のリチウムイオン導電性の非水電解質であればよい。

【0017】非水電解液中の支持塩濃度は特に限定はされないが、0.5~2.0モル/リットルの間になるのが望ましい。特に、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ブチレンカーボネイト等の環状炭酸エステルとジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト、エチルメチルカーボネイト等の鎖状アルキルカーボネイトを主成分とする混合溶媒にLiClO₄、LiPF₆、LiBF₄又はLiCF₃SO₃等の塩を溶解した有機電解液を用いるのが望ましい。

【0018】セパレーターとしては、ポリプロピレンやポリエチレンであることが望ましいが、それらのポリマー材料に限定するものではない。それらの材料を単独に用いる、混織する、どちらか一方の材料上に他の材料をコートした状態で用いた不織布、またはリチウムイオン透過性の微孔性ポリマーフィルムのような多孔性材料の状態でもちいることが望ましい。さらに、高分子固体電解質や無機固体電解質等がセパレーターの機能を併せて用いても良い。

【0019】

【実施例】実施例について図面を参照して説明すると、図1に示すように、活物質としてSiO₂を導電助剤とし

5

てグラファイト、結着剤としてアクリル酸ポリマーを45:40:15wt%の割合で含有する合剤を、集電体としての厚さ10 μ mの銅箔に保持してなる電極5と、銅のメッシュからなるリードを付設した金属リチウム6を、基材をポリプロピレンとした多孔性フィルムのセパレータ4を介して、前記電極を中心に交互に積載し、外側にポリプロピレンの平滑な板2を配置し電極群を作成した。

【0020】その後、上記電極群を1モル/リットルのLiPF₆を溶解したエチレンカーボネイトとエチルメチルカーボネイトの1:1混合溶媒からなる有機電解液の中に浸し、有機電解液の入った槽ごと減圧し、極板群全体に有機電解液を含浸させた。

【0021】本実施例では、上記の電極群をクリップを用いてポリプロピレンの板を介して加圧したのと、加圧してないものの2つを用意し、おのおのに0.6mA/cm²の定電流で所定量のリチウムが吸蔵されるまで電流を流した。通電後、後者の電極においてはくずれやは

6

がれ等が見られたのに対して本発明によって製造した電極にはくずれやはがれ等が発見されなかった。

【0022】

【発明の効果】本発明は、以上説明したような形態で実施され、以下に記載されるような効果を奏する。不可逆容量が少なく容量の大きい高性能な非水電解質二次電池を製造することができる。

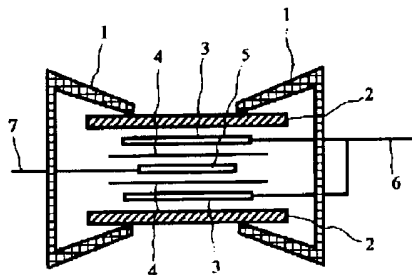
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施例の断面図である。

【符号の説明】

- 1 クリップ
- 2 ポリプロピレン製の板
- 3 リチウム
- 4 セパレータ
- 5 電極
- 6 リード
- 7 リード

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 岩崎 文晴
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ
イコー電子工業株式会社内

(72)発明者 坂本 秀夫
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ
イコー電子工業株式会社内

(72)発明者 玉地 恒昭
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ
イコー電子工業株式会社内